

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-222414
(43)Date of publication of application : 26.08.1997

(51)Int.Cl. G01N 27/333
G01N 27/416

(21)Application number : 08-054002 (71)Applicant : NOK CORP
(22)Date of filing : 16.02.1996 (72)Inventor : GOTO MASAO

(54) DISPOSABLE PH SENSOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make this sensor disposable by a constitution wherein a specific mixture layer is formed on at least one of electrodes of an operation pole and a reference pole.

SOLUTION: A mixture material of quinhydrone and chloride is directly coated on an electrode so that it is readily manufactured in low cost. It is unnecessary to use a glass electrode which is easily broken so that it is not durable in the measuring for a long term but sufficient for disposable use and satisfactory reliability in the measuring. It can be effectively used in a wide range such as environmental management (checking of an acidity of river or rain), food management, home medical examination and clinical inspection.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3463069

[Date of registration] 22.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平9-222414

(43)公開日 平成9年(1997)8月26日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 1 N 27/333
27/416

識別記号

府内整理番号

F I

G 0 1 N 27/30
27/46

技術表示箇所

3 3 1 M
3 5 3 Z

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全4頁)

(21)出願番号 特願平8-54002

(22)出願日 平成8年(1996)2月16日

(71)出願人 000004385

エヌオーケー株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72)発明者 後藤 正男

神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌ
オーケー株式会社内

(74)代理人 弁理士 吉田 俊夫

(54)【発明の名称】 使い捨てpHセンサ

(57)【要約】

【課題】 作用極および参照極の少なくとも一方の電極上にキンヒドロン層を形成せしめたpHセンサであって、使い捨てを可能とする簡便かつ廉価なものを提供する。

【解決手段】 基板上に設けられた作用極および参照極の少なくとも一方の電極上に、キンヒドロンおよび塩化カリウムまたは塩化ナトリウムの混合物層を形成させた使い捨てpHセンサ。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に設けられた作用極および参照極の少なくとも一方の電極上に、キンヒドロンおよび塩化カリウムまたは塩化ナトリウムの混合物層を形成せしめた使い捨てpHセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、使い捨てpHセンサに関する。更に詳しくは、作用極および参照極の少なくとも一方の電極上にキンヒドロン層を形成せしめた使い捨てpHセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、ガラス電極を作用極とするpHセンサが広く用いられている。このガラス電極は、表面がガラス薄膜で覆われ、その内部に銀/塩化銀電極を一定濃度の塩化カリウム-塩酸溶液中に浸漬した構造をとっている。また、参照極は、塩化カリウム水溶液中に銀/塩化銀電極を封入した構造をとっており、この塩化カリウム水溶液と測定液とが混合するのを防ぐために、ガラスフィルター等の多孔質隔壁を介して接するような構成となっている。

【0003】 このようなガラス電極を用いてのpHの測定は、原理的には測定液側の水素イオン濃度の変化に伴い、ガラス薄膜の両側の電位差が変化し、この電位差をガラス電極内と参照電極内の2つの銀/塩化銀電極によって検出することによって行われる。

【0004】 この際、電位差 ΔE と水素イオン濃度との間には、以下に示されるようなネルンスト式類似の関係式が成立し、これによって測定液のpHの測定を可能とする。

$$\begin{aligned}\Delta E &= \text{const.} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] \\ &= \text{const.} - \frac{2.303RT}{F} [\text{pH}]\end{aligned}$$

R: ガス定数

T: 絶対温度

F: ファラデー定数

【0005】 このようなガラス電極を用いてのpHの測定は、特性的には十分であるが、pHセンサの構造、製造、取扱いなどが煩雑であるばかりではなく、高価でもあるため、例えば使い捨てpHセンサなどとしての用途には不向きである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、作用極および参照極の少なくとも一方の電極上にキンヒドロン層を形成せしめたpHセンサであって、使い捨てを可能とする簡便かつ廉価なものを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 かかる本発明の目的は、

基板上に設けられた作用極および参照極の少なくとも一方の電極上に、キンヒドロンおよび塩化カリウムまたは塩化ナトリウムの混合物層を形成せしめた使い捨てpHセンサによって達成される。

【0008】

【発明の実施の形態】 作用極および参照極が設けられる基板としては、セラミックス、ガラス、プラスチック、紙、生分解性材料(例えば、微生物生産ポリエステル等)などが用いられる。

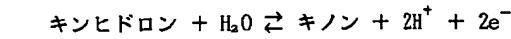
【0009】 作用極の形成は、白金、金、カーボン等の電極形成材料を用い、スクリーン印刷法、蒸着法、スパッタリング法などを適用することによって行われ、その表面部分を除く積層側面部分などはエポキシ樹脂等の絶縁材で絶縁されることが望ましい。

【0010】 また、参照極としては銀/塩化銀電極が用いられ、その形成は一般的に行われている方法、即ち白金、金、カーボン等からなる参照極リード上に、スクリーン印刷法、蒸着法、スパッタリング法などによって一旦銀電極を形成させた後、定電流電解する方法あるいは塩化第2鉄水溶液中に浸漬する方法、更にはスクリーン印刷法によって塩化銀を塗布、積層させる方法などによって行われる。

【0011】 このようにして形成された作用極および参照極のいずれか一方または両方の電極上には、キンヒドロン(キノン-ヒドロキノン等モル分子化合物)および塩化カリウムまたは塩化ナトリウムの混合物層の形成が行われる。これらの混合物は水溶液として電極上に滴下され、乾燥させることにより、少なくとも一方の電極上に混合物層を形成させる。それらの量は、測定液の添加時の最終濃度が、キンヒドロンにあっては約0.1~20mM、好ましくは約0.5~5mMであり、塩化物にあっては約1~200mM、好ましくは約10~100mMであり、かつ塩化物がキンヒドロンに対して約2~200、好ましくは約2~20のモル比となるような量である。

【0012】

【作用】 キンヒドロンが水に溶解すると、次のような反応が起こる。



従って、平衡電極電位(酸化還元電位)Eは、

$$E = E^\circ - \frac{2.303RT}{F} [\text{pH}]$$

E[°]: 式量電極電位

であり、測定液中の水素イオンに対して可逆的に応答することから、pHセンサとして使用することができる。

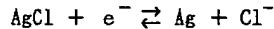
【0013】 ここで、参照極として銀/塩化銀電極を用いており、作用極との間の端子間電圧を測定する際に微小の電流が流れる必要がある。そのため、電荷の扱い手である塩化物の存在が必要となる。また、参照極の平衡電極電位を安定に保つためにも、塩化物が必要とな

(3)

3

る。塩化物としては、イオンの移動度の関係から塩化カリウム、塩化ナトリウムが好んで用いられ、皮膚との接触によるかぶれを予防するには塩化ナトリウムの使用が望ましい。

【0014】かかる塩化物の存在下での、銀/塩化銀電極の反応および平衡電極電位は次の如くである。



$$E^e = E^{o'} - \frac{2.303RT}{F} \log[Cl^-]$$

測定液のpHは、このような両電極間の電位差を測定することによって求められ、測定には高入力インピーダンスのエレクトロメータが用いられる。

【0015】

【発明の効果】従来のガラス電極で行われている如く、塩化物水溶液を電極ホルダ等の容器に封入するのではなく、キンヒドロンおよび塩化物の混合物を直接電極上に塗布するだけの本発明のpHセンサは、その製作が容易でありかつ廉価である。また、破損し易いガラス電極を必要とはしていない。従って、長期使用の測定には耐え得ないものの、使い捨て用途には十分であり、測定の信頼性の点でも満足されるものである。

【0016】本発明に係る使い捨てpHセンサは、環境管理(河川や降水雨の酸性度チェックなど)、食品管理、家庭内健康診断(特に尿のpHを測定することによる健康管理)、臨床検査などの幅広い分野で有効に使用することができる。

【0017】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0018】実施例1

アルミナ基板上に、白金電極および白金電極リードをそれぞれ4000Åの膜厚で蒸着法によって形成させ、その内の白金電極リード上にスクリーン印刷法で銀ペーストを印刷し、焼成して銀電極を形成させた。この銀電極部分を0.1M塩酸中に浸漬し、0.6mA/cm²の電流密度で20分間の定電流電解を行い、銀電極表面を塩化銀化してこれを参照極とした。この定電流電解には、ポテンショガルバノスタット(北斗電工製HA-501)が用いられた。

(3)

4

【0019】アルミナ基板の側端部にポリエチレンテレフタレート製枠を接着した後、50mM塩化ナトリウム水溶液0.5mlおよび9mMキンヒドロン水溶液0.5mlの混合物水溶液を作成極のみ、参照極のみまたはこれら両方の極上に各々10μlを滴下し、室温で乾燥させてキンヒドロン-塩化ナトリウム混合物層を形成させた。

【0020】このようにして作製されたpHセンサのpH標準液に対する出力を、前記ポテンショガルバノスタットのエレクトロメータ機能を用いて25°Cで測定した。出力の測定は、pH標準液40μlをセンサ窓部に添加し、添加2分後の出力を測定値とした。

【0021】得られた結果(単位:mV)は、次の表に示される。

表

pH	作用極	参照極	作用極+参照極
1.68	281	279	280
4.01	176	178	177
7.41	-31	-29	-30
9.18	-151	-149	-150
10.01	-219	-217	-218

【0022】また、作用極+参照極の場合について、pHと測定値との関係を図示すると、図1のグラフの如くとなり、pH2~10で直線性を示すことが確認された。作用極のみ、作用極と参照極の両方の場合にも、殆んど同様の傾向が示される。

【0023】なお、塩化ナトリウム層を形成させない場合には、出力変動があって出力が一定せず、pHセンサとして機能しなかった。

【0024】実施例2

30 ポリエチレンテレフタレート基板上に、作用極としてのカーボン電極および参照極としての銀/塩化銀電極をそれぞれスクリーン印刷法によって形成させ、実施例1と同様の評価を行い、作用極+参照極、作用極のみおよび参照極のみの各場合について、いずれもほぼ同等の結果を得た。

【図面の簡単な説明】

【図1】作用極+参照極上にキンヒドロン-塩化ナトリウム混合物層を形成させたpHセンサのpHと出力電位との関係を示すグラフである。

(4)

【図1】

